



PCT/FR2004/000713

RECEIVED

06 AUG 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

03 540 @W/ 210502

REMISE DES PIÈCES

DATE **26 MARS 2003**LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT

0303681

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

2 6 MARS 2003

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) AM 1942 - TS/fo

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**ATOFINA
Département Propriété Industrielle
Monsieur Tarek SARRAF
4 - 8, cours Michelet
LA DEFENSE 10
92091 PARIS LA DEFENSE**Confirmation d'un dépôt par télécopie**☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie**2 NATURE DE LA DEMANDE**

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☐

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHÈSE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»**5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)**☐ Personne morale☐ Personne physiqueNom
ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

3 1 9 6 3 2 7 9 0

Domicile
ou
siège

Rue

4/8, cours Michelet

Code postal et ville

9 2 8 0 0 PUTEAUX

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

01 49 00 80 80

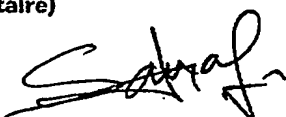

N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES
DATE **26 MARS 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0303681**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	SARRAF
Prénom	Tarek
Cabinet ou Société	ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 4 - 8, cours Michelet LA DEFENSE 10
	Code postal et ville 92 10 19 11 PARIS LA DEFENSE
	Pays FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 49 00 81 87
N° de télécopie (facultatif)	01 49 00 80 87
Adresse électronique (facultatif)	
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Tarek SARRAF 	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
	

NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHESE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES

La présente invention se rapporte au domaine de matériaux acryliques, particulièrement aux matériaux acryliques destinés à revêtir certains matériaux thermoplastiques et plus particulièrement au domaine des films monocouches acryliques.

Les résines acryliques sont des polymères thermoplastiques qui sont de plus en plus utilisés en raison de leurs exceptionnelles propriétés optiques. On peut notamment citer leur aspect brillant, leur degré très élevé de transparence avec au moins 90 % de transmission de la lumière, leur dureté, leur aptitude au thermoformage, leur résistance au vieillissement, notamment aux agents atmosphériques (plus particulièrement aux UV), et à leur facilité de mise en forme.

Pour ces raisons tant techniques qu'esthétiques, il est d'importance de trouver des films acryliques transparents et ductiles pour protéger des pièces plastiques dont la résistance au vieillissement est limitée. En effet, si de tels films, par leur nature acrylique résistent bien aux UV (durabilité) et permettent d'apporter à la pièce sur laquelle ils sont déposés cette même propriété, ils risquent de par la nature fragile des matériaux méthacrylique de fragiliser l'ensemble de la pièce revêtue. Avoir des matériaux acryliques suffisamment ductiles pour être déposé sur des pièces en ABS (acrylonitrile butadiène styrène copolymère), PVC (polyvinyl chloride), PC (polycarbonate), PP (polypropylène), PS (polystyrène).... est donc un enjeu de première importance.

Parmi les techniques de mise en forme appropriées à ce but, on peut citer notamment la technique de décoration durant moulage, également connue sous la dénomination anglaise de "in-mold decoration".

Selon cette technique, un film acrylique, de préférence stocké sous forme de rouleau est, dans une 1^{ère} étape (éventuellement précédée par un collage à chaud en continu avec un autre film ou substrat thermoplastique dans une étape dénommée colaminage), préformé à la géométrie requise, de manière à épouser la surface interne du moule destiné à former l'objet désiré. Dans une 2^{ème} étape, la résine thermoplastique à l'état fondu est injectée dans

le moule et mise en contact avec le film, ce qui a pour effet de le faire adhérer à la surface de l'objet ainsi formé.

Une forme particulièrement préférée de réalisation de cette technique comprend la mise en oeuvre simultanée des 2 étapes précédemment décrites, au moyen d'un appareillage approprié. Cette forme de réalisation est désignée sous le terme de moulage avec insertion simultanée de film (en anglais Film Insert Molding ou FIM).

Les films acryliques utilisés dans cette technique peuvent être utilisés tels quels, autrement dit en conservant leur transparence. Ils peuvent être également colorés, tout en conservant leur aspect brillant. Enfin, ils peuvent recevoir par un procédé d'impression particulier un dessin, un motif, une image ou encore des caractères, du texte ou un logo propres à transmettre au consommateur une certaine information. Comme exemple d'impression, on peut citer celle d'un dessin imitant l'aspect du bois.

Les dessins ou motifs imprimés sur le film acrylique transparent peuvent donc être appliqués à la surface de l'objet en résine thermoplastique, notamment par FIM. Le film ainsi imprimé améliore le vieillissement de l'objet ainsi revêtu. De plus, portant le motif ou dessin imprimé sur celle de ses 2 surfaces qui est au contact du substrat, il protège également le motif du contact avec les agents atmosphériques, et ajoute au dessin un effet visuel de relief particulièrement recherché.

Parmi les voies qui existent actuellement pour réaliser de tels produits, notons les deux suivantes : la première consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce (Röhm WO 99 29766 et US 6 420 033 B1, Sumitomo EP 1000 978 A1, Mitsubishi Rayon EP 0 763 560 A1) pour le rendre ductile.

Le brevet US 6147162 décrit un film acrylique monocouche fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95 % d'une résine acrylique spécifique, et 5 à 50 % d'un polymère acrylique à plusieurs couches, contenant une couche élastomérique. Le dit polymère (également connu par l'homme du métier sous la dénomination de modifiant choc) est dispersé dans la résine acrylique. Ce film est adapté à la technique de FIM, et procure une bonne dureté de surface à l'objet ainsi revêtu.

EP 1000978 A1 décrit également un film acrylique fabriqué à partir d'une composition comprenant 50 à 95% d'une résine acrylique spécifique, et 5 à 50% d'un modifiant choc, convenant au revêtement par mise en œuvre de la technique de FIM, et ayant une dureté de surface améliorée. Ce document mentionne par ailleurs un film laminé (c'est-à-dire un film multicouche), et plus précisément un film bicouche, dont la couche interne est constituée de la composition précédemment décrite, et la couche externe d'une résine acrylique sans modifiant choc. Ce film bicouches, présenté comme ayant une excellente dureté de surface, peut de plus être enroulé sous la forme d'un rouleau.

Le brevet US 6444298 B1 décrit un film acrylique laminé (ou encore multicouches) comprenant une couche contenant une résine acrylique et des particules d'élastomère acrylique (correspondant à un modifiant choc), dite couche flexible, et une couche contenant une résine acrylique sans modifiant choc, dite couche de surface. Un système à trois couches est également divulgué, dans lequel 2 couches de surface sont séparément collées sur les 2 surfaces de la couche flexible. Un tel film multicouches permet d'améliorer le traitement de coloration, en évitant le blanchiment et l'affaiblissement de la coloration de la résine, lié à la présence des modifiants chocs. Ce brevet recommande de veiller à ce que le rapport de l'épaisseur de la couche flexible sur l'épaisseur totale du film soit compris entre 50 et 100%, de préférence, entre 60 et 100%.

Dans le cadre d'un procédé industriel hautement automatisé d'impression sur film acrylique, celui-ci lors de son passage dans des rotatives est soumis à de très fortes contraintes de traction, auxquelles il doit pour résister, présenter une élongation à la rupture (mesurée à température ambiante) élevée, par exemple supérieure à 50%, de préférence à 60%.

Le passage du film dans les rouleaux présents dans les dispositifs d'impression, et sa capacité à s'enrouler sous forme de rouleau pour alimenter en continu de tels dispositifs, requièrent également une flexibilité très élevée, correspondant à un module élastique de traction (ou Module d'Young) compris entre 300 et 1800 MPa, de préférence entre 500 et 1200 MPa.

Cette méthode qui consiste à mélanger à une résine acrylique, suffisamment de modifiant choc de type cœur écorce trouve ses limites dans le

fait que la taille des particules cœur écorce étant supérieure ou égale à 50 nm, la transparence du matériau n'est assuré que par l'adéquation des indices de réfraction des particules et de la résine acrylique. Cette adéquation n'est valable que dans une gamme de température donnée et en dehors de cette
5 température, le matériaux blanchit.

La seconde méthode, tente aussi de résoudre le problème de la transparence : elle consiste à utiliser des copolymères à bloc de type (A)_n-B ou A est un bloc compatible avec le PMMA et B est un bloc d'acrylate de basse T_g. De tels produits sont réputés s'organiser à l'échelle nanométrique en
10 domaines d'acrylate et domaine de méthacrylate. La finesse de ces domaines assure une bonne transparence des matériaux aux longueurs d'onde du visible quelle que soit la température.

Ainsi, la société Kaneka (Patent Application 2000-397401 (JP2000-397401)) revendique des matériaux contenant au plus 95% de copolymères à
15 blocs pour être utilisés comme film. Même si elle démontre l'intérêt des copolymères à blocs, cette invention est d'un intérêt industriel limité car elle nécessite le mélange des copolymères blocs et du PMMA homopolymère en plus de la fabrication de ces matériaux. De plus cette invention utilise une catalyse aux complexes de cuivre pour synthétiser ces copolymères à blocs ce
20 qui est rédhibitoire pour des applications où le niveau de transparence des résines doit être le meilleur possible car les complexes de cuivre sont des molécules très colorées. D'autre part, pour que les copolymères blocs décrits dans cette invention soient utiles dans la fabrication de film acrylique, ils doivent être mélangés avec des additifs cœur-écorces à une teneur comprise
25 entre 5 et 95%. Un tel mélange, outre qu'il constitue une étape supplémentaire dans la fabrication du film, limite la portée de l'invention puisqu'elle souffre des mêmes défauts que ceux cités dans la première méthode de fabrication de film (maintien des propriétés optiques en présence de particules cœur-écorce).

La demanderesse en cherchant à résoudre les problèmes évoqués
30 précédemment, à savoir l'obtention d'un film ayant des bonnes propriétés de résistance à la fois mécaniques et de résistance vis-à-vis des agressions extérieures et une bonne transparence, a trouvé que certains copolymères à blocs judicieusement sélectionnés parmi des familles connues de copolymères

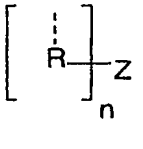
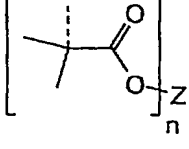
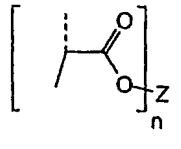
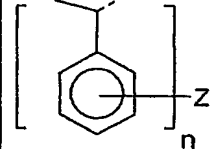
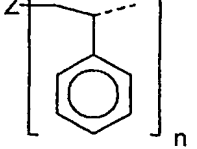
à blocs permettent d'atteindre l'objectif décrit ci-haut sans avoir recours à des additifs cœur-écorce supplémentaires. La particularité de l'invention est de préparer des films contenant au moins 95% de copolymères à blocs. Les copolymères de l'invention sont obtenus par la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitoxydes comme décrit par WO 97/27233

En particulier, la présente invention dévoile les compositions chimiques de copolymères à blocs (A)_n-B nécessaire pour réaliser des films acryliques avec un module compris entre 300 Mpa et 1800 Mpa, une transparence élevée. Par composition chimique, la demanderesse entend spécifier, la nature des monomères entrant dans la formation de chaque bloc, le ratio de ces monomères, les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, le taux de copolymère dans le matériau final.

La présente invention a donc pour but d'obtenir un film acrylique qui, tout en maintenant ses qualités de transparence, possède simultanément une élongation à la rupture très élevée (lui permettant notamment de résister au passage dans les dispositifs d'impression), combinées avec un module élastique offrant la très bonne flexibilité nécessaire pour le stockage du film en rouleau.

Le premier objet de l'invention est un film acrylique obtenu par extrusion à partir d'une composition comprenant de 95 à 100% en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule (A)_n-B et de 0 à 5 % en poids d'au moins un homopolymère A, n étant un entier supérieur ou égal à 2, A un bloc majoritairement méthacrylique et B un bloc majoritairement acrylique.

Le bloc B des copolymères de l'invention est avantageusement constitué à partir d'un cœur de formule générale (I) et d'un monomère ou d'un mélange de monomères conduisant à un bloc B dont la Température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à 0°C. Le cœur (I) est un radical possédant n (entier supérieur ou égal à 2) fonctions raccordable à une chaîne de polymère. On préférera comme fonction de cœur les radicaux de formules générales la-d

I	Ia	Ib	Ic	Id
Radical R	méthacryl	Acryl	Styryl a	Styryl b
				

La masse moléculaire M_w du bloc B est comprise entre 40.000 g/mol et 200.000 g/mol et l'indice de polymolécularité est compris entre 2,5 et 1,1, de préférence entre 2 et 1,1. A titre d'exemple on choisira comme monomères les acrylates d'alkyles avec une chaîne alkyle comportant au moins deux carbone et de préférence au moins quatre atomes de carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-ethyl hexyle. D'autre acrylates tel que les alcrylate de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile pourront être utilisés.

Le bloc A des copolymères est constitué d'un monomère ou d'un mélange de monomères tel que le bloc A qui en découle par polymérisation possède une température de transition vitreuse supérieure à 50°C. Le bloc A doit présenter une bonne affinité avec les matériaux que l'on veut recouvrir du film. On choisira en particulier les méthacrylates d'alkyles ayant entre 1 et 12 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés. On citera par exemple les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'octyle, de nonyle ou de 2-ethyl-hexyle. On pourra encore utiliser des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le glycidyl méthacrylate, le méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine. Eventuellement, on pourra utiliser comme co-monomère de ce bloc A des anhydrides tels que l'anhydride maléique ou des monomères vinyl aromatiques tels que styrénique ou styrène substitués, en particulier l'alpha méthyl styrène.

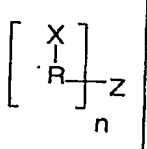
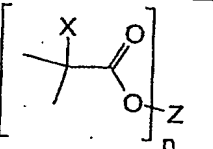
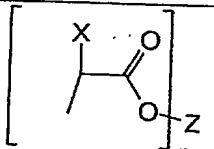
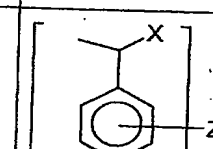
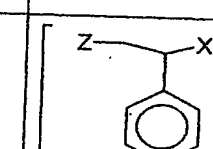
De plus, on gardera éventuellement dans le mélange une proportion des monomères servant au bloc B au plus égale à 20% du mélange des monomères servant au bloc A.

La masse moléculaire moyenne en poids du composé $(A)_n\text{-B}$ est comprise entre 80000 g/mol et 300000 g/mol avec une polydispersité comprise entre 1,5 et 2,5.

Etant donné que des monomères issus du bloc B peuvent entrer dans la composition du bloc A, pour décrire complètement le copolymère, il convient de préciser sa teneur globale en monomères propres au bloc B et le ratio entre bloc B et bloc A. Ces deux ratio ne sont pas nécessairement égaux. Le polymère $(A)_n\text{-B}$ contient entre 60% et 10% de monomères du bloc B mais de préférence entre 50 et 25%. La proportion de bloc B dans le copolymère à blocs est comprise entre 10 et 50%, de préférence entre 20 et 50%.

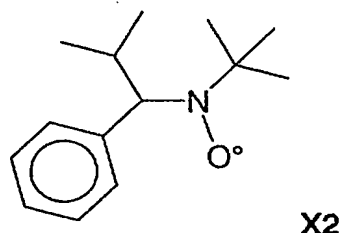
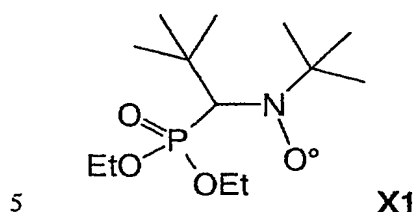
Procédé d'obtention :

Le choix des amorceurs de formule générale II est primordial à la réussite de la fabrication du matériau : ces amorceurs permettent en effet de contrôler le nombre de bras du copolymère bloc ainsi que son bon séquençage. Cette dernière caractéristique dépend du choix de l'agent de contrôle nitroxyde produit par décomposition des alcoxyamines initiatrices. Les formules générales des amorceurs choisis pour l'invention sont donc les suivantes :

II	Ila	Ilb	Ilc	Ild
Radical R	méthacryl	Acryl	Styryl a	Styryl b
				
$\text{X} = \text{RI} - \text{N}(\text{O})$ <p>où RI est un Radical lourd de masse moléculaire supérieure à 16g/mol</p>				

Le choix de $n > 1$ permet en particulier d'assurer un très haut taux de copolymères à blocs dans le matériau final en limitant la présence de bloc B non réagi après la formation de A.

Le choix de X est particulièrement important de manière à assurer lors de la formation de B un bon contrôle de la polymérisation qui permet de maintenir une réactivité importante de B lors du réamorçage de A. Par préférence on citera les deux nitroxydes X1 et X2 suivant :



Le procédé de fabrication consiste donc à polymériser d'abord le bloc B en présence d'un amorceur de formule II et éventuellement d'une quantité additionnelle de composé X à une température comprise entre 60°C et 150°C, sous une pression allant de 1 à 10 bars. La polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un solvant ou en milieu dispersé. On arrête la polymérisation avant 90% de conversion. On choisit d'évaporer ou non le monomère résiduel du bloc B selon la facilité liée au procédé de synthèse. On ajoute alors la quantité de monomère pour le bloc A. On procède à la polymérisation du bloc A dans des conditions similaires à celle du bloc B. La polymérisation du bloc A est poursuivie à la conversion visée. La récupération du produit se fait simplement par séchage du polymère selon un moyen connu de l'homme de l'art. Lors de cette étape, on ajoute les divers additifs nécessaires à la protection UV et thermique requise pour l'application film acrylique et par extrusion avec une filière plate on réalise un film à l'épaisseur souhaitée.

Le matériau obtenu contient au moins 95% de copolymères blocs. Eventuellement, une quantité d'homopolymère A peut être ajoutée de telle sorte que le taux de copolymère présent dans le matériau soit compris entre 95 et 100%. Cette addition peut s'avérer nécessaire lors de la formation du bloc A car la conversion des dernières traces de monomères peut conduire l'homme de l'art à ajouter un nouvel initiateur capable de convertir ces monomères résiduels. Dans ces limites les propriétés du matériau sont conformes à un usage en film acrylique.

Le film de l'invention contient en outre tous les additifs nécessaires à sa mise en œuvre et à sa coloration tels que les pigments organiques ou minéraux.

Le film de l'invention se présente sous la forme d'une couche fine d'épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.

Le film de l'invention peut être obtenu par les techniques d'extrusion bien connues telles que le calendrage, le soufflage et le cast.

Le film de l'invention peut être utilisé comme traitement de surface pour la protection des matériaux tels que ABS, PVC, PS, PP ou PC. Parmi les techniques de protection on peut citer à titre indicatif et non limitatif la décoration dans le moule (in mold decorating, film insert moulding), la décoration par lamination, le revêtement d'écran et comme substitut de peinture.

EXEMPLES

Les caractérisations des matériaux sont faites selon des méthodes standards d'analyse. En outre nous mesurons la teneur en copolymère bloc par chromatographie d'absorption liquide.

Les films sont réalisés avec une extrudeuse de laboratoire RHEOCORD à vis thermoplastique, à travers une filière plate. Les films passent ensuite dans une calandre thermorégulée 3 rouleaux puis sont refroidis dans un bain d'eau.

Avant extrusion, les échantillons sont étuvés sous vide à 80°C pendant 3h minimum.

Températures extrudeuse zones 1,2,3 : 175°C

Températures filière zone 4 : 190°C

Vitesse vis : 33 t/min.

Distance filière/ axe rouleau calandre : au contact

Entrefer filière : 0.1mm

Épaisseur des films : 100 à 150µm

La vis est purgée 1 trémie avant prélèvement ou démontée et nettoyée.

Les films ainsi obtenus ont été évalués mécaniquement et optiquement suivant les normes respectives :

Norme ASTM D882 : Détermination des propriétés en traction sur films

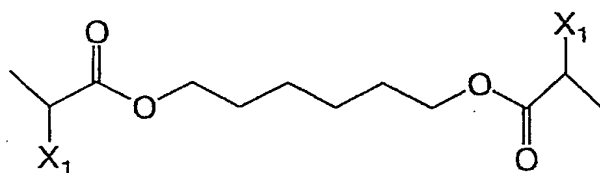
Norme ASTM D1003 : Détermination de la transmission lumineuse totale et du trouble (Haze)

Une analyse par microscope à force atomique (Digital Instrument *Dimension 3100*) a permis de valider le fait que la taille des domaines élastomériques (en foncé sur le cliché) est bien inférieure à 50 nm.

Exemple de synthèse de copolymère à bloc et taille des domaines d'élastomère :

Quantité introduite dans le réacteur

Initiateur : 65 g



initiateur II1

Nitroxyde excédentaire : X1 : 10% molaire par rapport à l'initiateur

Synthèse bloc B : quantité d'acrylate de butyle : 6000g

Température de synthèse du bloc B : 115°C

Conversion atteinte : 55,3 en 225 mn

Mn : 33000 Mw : 44000 Ip : 1,3

Synthèse du bloc A :

Qté de MMA introduite dans le réacteur : 4000 g

Qté d'acide introduite dans le réacteur : 444 g

Qté de solvant : MEC : 2000 g

Température de polymérisation du bloc A : 90°C.

Conversion atteinte : 51%

Mn : 77160 g/mol ; Mw : 134000 g/mol ; Ip : 1.75

Taux de copolymère bloc : >99%

Taux d'acrylate de butyle (déterminé par RMN) : 42%

Taux de MMA : 53%

Taux d'acide méthacrylique : 5%

Taille des domaines : La photo AFM donnée en annexe 1 met en évidence des tailles de domaine élastomère très inférieures à 50 nm.

Synthèse des exemples 1,2 et 3

5 Le tableau suivant rapporte les conditions de synthèse des exemples suivants (dans ces exemples, l'acrylate de butyle resté en fin de bloc B est conservé pour la synthèse du bloc A)

Références	1	2	3
Copo : nature	PABu/PMMA	PABu/PMMA	PABu/PMMA
composition visée	50/50	40/60	60/45
Type d'alcoxyamine	II1	II1	II1
1° bloc : nature	Abu	Abu	Abu
(+ composition)	100	100	100
Mn theorique	60 000	45 000	45 000
Excès de SG1	/		
fonction	5	5	5
Tc obtenu (%)	67	55,3	55,3
Tps de poly (min)	180	180	180
Mn (eq PS)	40 000	42 000	43 000
Mw (eq PS)	72 000	76 000	61 150
Ip	1,8	1,8	1,4
2° bloc : nature	MMA/BuA	MMA/BuA	MMA/BuA
(+ composition)	75/25	100	100
Tc visés	100	100	55
Tc obtenu (%)	83	63	57
Tps de poly (min)	130	145	140
DTDDS (ppm)	100	100	60
Composition finale	54%PMMA	59%PMMA	67%PMMA
Bloc A	46%PABu	41%PBuA	33%PBuA
Bloc B	62% 2°bloc	61%2°bloc	70%2°bloc
	38%1°bloc	39%1°bloc	30%1°Bloc
Mn (eq PS)	71000	71130	72220
Mw (eq PS)	139000	138600	143000
Ip	1,9	1,9	1,95

Exemple 1 : selon l'invention

Composition : PMMA 54% ; Pabu 46% ; Mw =139k ; Ip =1.9

10 Haze (%) <2

Module (MPa) = 368

Contrainte au seuil plastique (MPa) = 8.5

Déformation à la rupture (%) = 125

Exemple 2 : selon l'invention

Composition : PMMA 59% ; Pabu 41% ; Mw =138k ; Ip =1.9

Haze (%) < 2

Module (MPa) = 451

5 Contrainte au seuil plastique (MPa) = 15.6

Déformation à la rupture (%) = 79

Exemple 3 : selon l'invention

Composition : PMMA 67% ; Pabu 33% ; Mw =143k ; Ip =1.95

10 Haze (%) <2

Module (MPa) = 921

Contrainte au seuil plastique (MPa) = 28.4

Déformation à la rupture (%) = 56

15 Exemple 4 : (comparatif)

Un copolymère bloc de Mn = 83000 g/mol Mw =108000 g/mol contenant 48% de polyacrylate de n butyle et 52% de méthacrylate de méthyle est préparé selon le brevet JP2000-397401. Le produit obtenu est placé dans une étuve sous atmosphère d'azote à 200°C pendant 1 heure. Le polymère noircit et ne
20 peut être extrudé sans dégradation pour former un film.

Exemple 5 : (comparatif)

Copo : nature	PABu/PM
	MA
type d'alcoxyamine	II1
1° bloc : nature	Abu
(+ composition)	100
Mn et	60 000
Tps de poly (min)	240
Mn (eq PS)	54 910
Mw (eq PS)	80 000
Ip	1,4
2° bloc : nature	MAM/AMA
(+ composition)	99/1
Tc obtenu (%)	55
Tps de poly (min)	100
DTDDS (ppm)	100
	45%PMM
	A
Composition finale	55%PABu
	0,44
Mn (eq PS)	101600
Mw (eq PS)	209500
Ip	2

Module : 7MPa

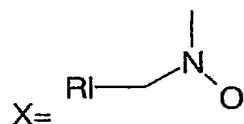
Ce produit est collant et ne peut être extrudé pour former un film. Cet exemple illustre l'importance du choix de la quantité d'acrylate contenu dans le copolymère à bloc et que tous les copolymères revendiqués dans WO 97/27233 ne sont pas utilisables en film monocouche.

REVENDECATIONS

1. Film acrylique obtenu par extrusion à partir d'une composition comprenant de 95 à 100% en poids d'au moins un copolymère à blocs répondant à la formule (A)_n-B et de 0 à 5 % en poids d'au moins un polymère A', caractérisé en ce que n est un entier supérieur ou égal à 2, A et A' pouvant être identique ou non sont des blocs majoritairement méthacrylique et B un bloc majoritairement acrylique constitué par polymérisation radicalaire contrôlée à partir d'alcoxyamines de formules générale **IIa-d** :

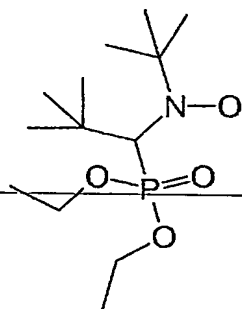
IIa	IIb	IIc	II d

caractérisé en ce que Z est un radical organique ou minéral possédant n valences et X un composé de formule générale :

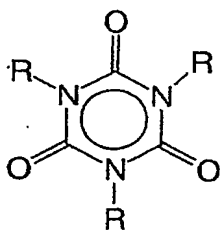
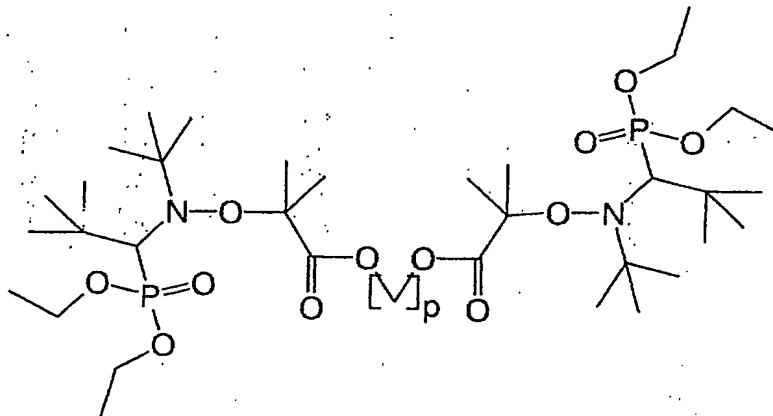
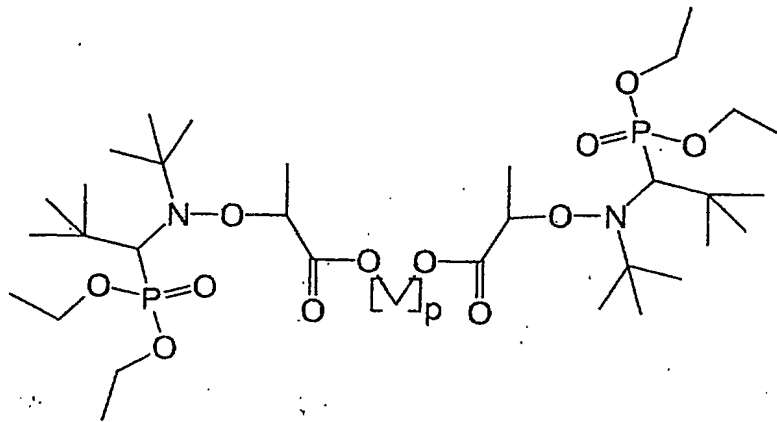


où RI est un Radical lourd de masse moléculaire supérieure à 16g/mol.

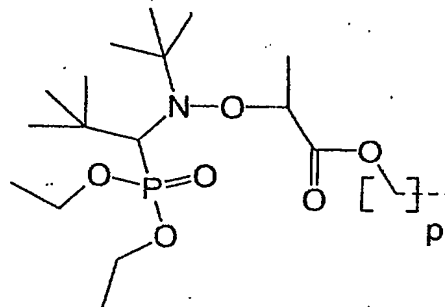
2. Film selon la revendication 1 caractérisé en ce que X est le radical :



3. Film selon les revendications précédentes caractérisé en ce que les alcoxyamines II sont les produits décrits par les formules suivantes :



Avec R :



avec p entier compris entre 2 et 10.

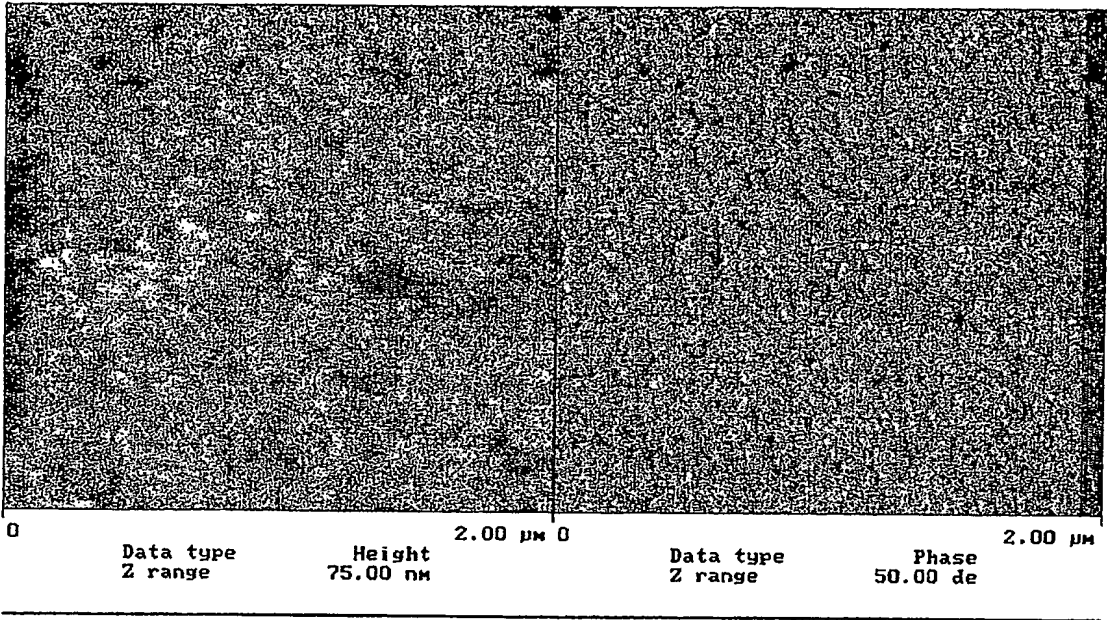
4. Film selon les revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère (b) choisi parmi les acrylates d'alkyles avec une chaîne alkyle comportant au moins deux carbone et de préférence au moins quatre atomes de

carbone tels que l'acrylate de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-ethyl hexyle, les alcrylate de polyéthylène glycol ou l'acrylonitrile.

5. Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B présente une Tg inférieure à 0°C.
6. Film selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc A est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère méthacrylique (a) choisi parmi, les méthacrylates d'alkyles tels que de méthyle, de butyle, d'octyle, de nonyle, de 2-ethyl hexyle), ou encore des méthacryliques fonctionnels tels que l'acide méthacrylique, le glycidyl méthacrylate, le méthacrylonitrile ou tout méthacrylate comportant une fonction alcool, amide ou amine, les anhydrides tels que l'anhydride maléique ou des monomères vinyl aromatiques tels que styrénique ou styrène substitués, en particulier l'alpha méthyl styrène, et d'éventuellement au moins un monomère acrylique (b) représentant au plus 20 % en poids du total des monomères a et b à polymériser.
7. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère b représente au plus 60 % de la composition.
8. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère b représente de 10 à 50 % en poids de la composition et de préférence entre 20 et 50 %.
9. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le bloc B représente au plus 50% du copolymère.
10. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente des domaines élastomériques B de taille inférieure à 50nm.

11. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur comprise entre 50 et 200 microns et de préférence entre 70 et 90 microns.
- 5 12. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un module élastique compris entre 300 et 1800 Mpa, un Haze inférieur à 2 et une elongation à la rupture supérieure à 60%.
- 10 13. Film selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend en outre un pigment minéral ou organique.
- 15 14. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme traitement de surface pour la protection des matériaux de type ABS, PC, PVC, PS, ou PP.
- 15 15. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 en décoration dans le moule.
- 20 16. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 en décoration par lamination.
- 25 17. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour le revêtement d'écrans.
18. Utilisation d'un film selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme substitut de peinture.
- 30 19. Pièces à base de PS, PC, PP, PVC ou ABS traitées en surface selon l'une quelconque des revendications 14 à 18.

ANNEXE 1/1



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1942 - TS/fo
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305681
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
NOUVEAU PROCEDE DE SYNTHÈSE/FABRICATION DE FILMS ACRYLIQUES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	GUERRET
	Prénoms	Olivier
Adresse	Rue	6, route du Lac
	Code postal et ville	16142310 MAZEROL
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	GERARD
	Prénoms	Pierre
Adresse	Rue	8, rue des Magnolias
	Code postal et ville	16142310 DENGUIN
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris-la-Défense, le 25 mars 2003 Tarek SARRAF		

PCT/FR2004/000713



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**